

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-223007

(P2003-223007A)

(43)公開日 平成15年8月8日(2003.8.8)

(51)Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マコ-ト*(参考)
G 0 3 F 7/20	5 1 1	G 0 3 F 7/20	5 1 1 2 H 0 9 6
7/00	5 0 3	7/00	5 0 3 2 H 0 9 7

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 23 頁)

(21)出願番号 特願2002-22168(P2002-22168)

(22)出願日 平成14年1月30日(2002.1.30)

(71)出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72)発明者 近藤 俊一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(72)発明者 大石 近司

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写

真フイルム株式会社内

(74)代理人 100074675

弁理士 柳川 泰男

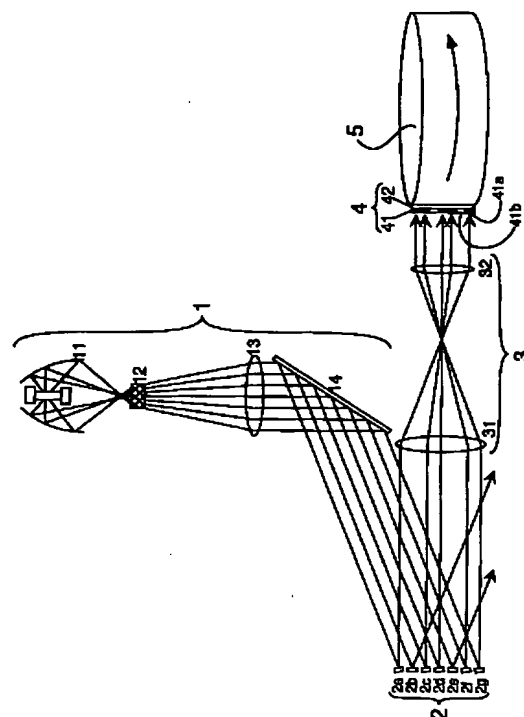
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 平版印刷版の製版方法

(57)【要約】

【課題】 複雑なリスフイルムを介した画像露光を必要とせずに、取り扱いの容易な平版印刷原版から、耐刷性のある平版印刷版を製版することである。

【解決手段】 多数の鏡を配置した反射系素子(DMD)における個々の鏡の向きを、画像データにおける個々の画素情報に対応するように変化させる工程；反射系素子に紫外領域の光を照射し、素子から反射した光により、エチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを含む画像形成層および親水性支持体を有する平版印刷原版を、画像データに対応するように露光し、露光部の重合性化合物を重合させる工程；そして、未露光部の画像形成層を除去する工程により平版印刷版を製版する。



(2)

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 DMD に紫外領域の光を照射し、DMD から反射した光により、エチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを含む画像形成層および親水性支持体を有する平版印刷原版を、画像データに対応するように露光し、露光部の重合性化合物を重合させる工程；そして、未露光部の画像形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、平版印刷版の製版方法に関する。特に本発明は、画像データの個々の画素情報に基づく露光によって平版印刷版を製版する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】一般に、平版印刷版は、印刷過程でインクを受容する親油性の画像部と湿し水を受容する親水性の非画像部とから成る。従来の平版印刷版は、親水性支持体上に親油性の感光性樹脂層を設けた平版印刷原版に、リスフィルムを介してマスク露光した後、非画像部を現像液によって溶解除去することにより製版することが普通であった。感光性樹脂としては、ジアゾニウム塩を光センサーとするジアゾ樹脂が一般に用いられる。光センサーであるジアゾニウム塩の感光波長は紫外領域にあるため、平版印刷原版は紫外領域の光を用いて画像露光する。近年では、コンピュータを用いて画像情報をデジタル情報として電子的に処理し、蓄積してから出力する。従って、デジタル画像情報に応じた画像形成処理は、レーザ光のような指向性の高い活性放射線を用いる露光により、リスフィルムを介することなく、平版印刷原版に対して直接画像形成を行うことが望ましい。このようにデジタル画像情報からリスフィルムを介さずに印刷版を製版する技術は、コンピュータ・トゥ・プレート (CTP) と呼ばれている。

【0003】従来のジアゾ樹脂を用いる印刷版の製版方法を、コンピュータ・トゥ・プレート (CTP) 技術で実施しようとする、製版に適したレーザ光の波長領域 (可視領域) とジアゾ樹脂の感光波長領域 (紫外領域) とが一致しないとの問題がある。この問題を解決するため、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版に代えて、可視領域あるいは赤外領域のレーザ光でも製版できる様々な平版印刷原版が提案され、実用化されている。一つの方式 (銀塩拡散転写方式) では、ジアゾ樹脂に代えて、ハロゲン化銀を光センサーとして用いる。ハロゲン化銀は、高感度であるが、現像処理や銀回収処理が必要である。別の方式 (フォトポリマー方式) では、ジアゾ樹脂に代えて、光重合開始剤を光センサーとして用いる。光重合開始剤は、感度の点でハロゲン化銀よりも劣るが、耐刷性が高いポリマー画像が得られる。さらに別の方式 (サーマル方式) では、色素 (光熱変換剤) を用

2

いて、光エネルギーを熱エネルギーに変換し、熱エネルギーによる化学反応 (例えば、熱架橋反応) により画像を形成する。各方式について、それぞれ改良が進められている。しかし、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版と比較すると、いずれの方式でも各方式専用に作製する平版印刷原版が割高になるとの問題がある。

【0004】最近になって、レーザ光による走査露光とは異なる、デジタル画像情報に適した露光装置として、DMD (Digital Mirror Device) が提案されている。DMD は、多数の微小な鏡 (Micro-mirror) を配置した反射系素子を有する。鏡の個数と配置は、画像データにおける画素の個数と配置に対応する。個々の鏡の向きは、画像データの個々の画素情報に対応させて、変化させることができる。反射系素子に平行光を照射すると、画像情報に対応して光を反射させ、対象表面で結像させることができる。そのため、DMD は一般に、反射系素子に加えて、平行光線を生じる光源系素子 (光源、集光器、レンズまたは鏡からなる) と、反射光が対象表面で結像するように誘導する結像系素子 (レンズまたは鏡からなる) とを有する。DMD は、プロジェクターや完全デジタル映画の映写方法として、実用化されている。DMD を用いると、紫外領域の光をデジタル画像情報に対応して照射することができる。DMD を用いた印刷版用露光装置または露光方法については、WO 97 211 51 号、WO 97 392 77 号、WO 98 470 42 号、WO 98 470 48 号、WO 00 217 35 号、WO 00 364 70 号および米国特許 5 579 240 号の各明細書に記載がある。DMD 方式による露光装置により、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版を画像露光した実施例については、特開 2001-125281 号公報にも記載 (実施例 55、56) がある。

【0005】DMD を露光装置に使用すると、専用の平版印刷原版を作製する必要はない。DMD 方式による露光ならば、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版に対して、デジタル画像情報からリスフィルムを介さずに印刷版を製版できる。DMD 方式による市販の印刷版用露光装置 (UV-Setter 710 S/HS、basysPrint 社製、東洋インキ製造 (株) 販売) でも、第 1 の利点として「既存 PS 版 (ネガ型) を使用することによるランニングコストの低減」を挙げている。市販装置の推奨プレートは、ジアゾ樹脂を用いる高生産用平版印刷原版 (UVN、富士写真フイルム (株) 製) である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】DMD 方式による露光装置は、従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版を、デジタル画像情報に対応して、紫外領域の光で露光する場合に最適な装置である。一方、紫外領域の光ではなく、可視領域あるいは赤外領域の光で製版する場合は、レーザ光による走査露光を採用して、他の (例えば、銀塩拡散転写、フォトポリマー、サーマル) 方式による平版印

(3)

3

刷原版を製版できる。従って、デジタル画像情報からリスフイルムを介さずに印刷版を製版する技術において、露光方式／光の波長領域／平版印刷原版については、下記（Ａ）または（Ｂ）の組み合わせが一般的な原則になりつつある。

（Ａ）DMD方式／紫外領域の光／従来のジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版

（Ｂ）レーザ光による走査露光／可視領域あるいは赤外領域の光／銀塩拡散転写方式、フォトポリマー方式またはサーマル方式による平版印刷原版

【０００７】本発明者は研究を進め、上記（Ａ）または（Ｂ）の原則とは異なる製版方法の可能性を模索した。その結果、良好な平版印刷版を製版できる新たな技術の組み合わせが判明した。本発明の目的は、製造工程における取り扱いに優れ、リスフイルムを介した画像露光を必要とせずに製版可能な、生産性の高い平版印刷版の製版方法を提供することである。本発明の別の目的は、耐刷性に優れる平版印刷版を製版することである。本発明のさらに別の目的は、取り扱いの容易な平版印刷原版から、平版印刷版を製版することである。

【０００８】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記（１）～（１７）の平版印刷版の製版方法を提供する。

（１）DMDに紫外領域の光を照射し、DMDから反射した光により、エチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤とを含む画像形成層および親水性支持体を有する平版印刷原版を、画像データに対応するように露光し、露光部の重合性化合物を重合させる工程；そして、未露光部の画像形成層を除去する工程からなる平版印刷版の製版方法。

【０００９】（２）DMDに加えて、平行光線を生じる光源素子と、反射光が平版印刷原版表面で結像するように誘導する結像素子とを有する露光装置を用いて、平版印刷原版を露光する（１）に記載の製版方法。

（３）DMDにおいて、鏡が１乃至１００μmの間隔で配置されている（１）に記載の製版方法。

（４）平版印刷原版をドラム表面に取り付け、ドラムを回転させ、結像する画素がドラム回転と同期するように露光する（１）に記載の製版方法。

（５）紫外領域の光が、３５０乃至４５０nmの波長を有する（１）に記載の製版方法。

（６）平版印刷原版上で、画素が０．５乃至５０μmの間隔で結像する（１）に記載の製版方法。

【００１０】（７）親水性支持体がアルミニウム板からなる（１）に記載の製版方法。

（８）親水性支持体と画像形成層との間に、ポリマーを含む中間層が設けられており、ポリマーが親水性の官能基を有する（１）に記載の製版方法。

（９）親水性支持体と画像形成層との間に、ポリマーを含む中間層が設けられており、ポリマーがラジカル反応

4

性の官能基を有する（１）に記載の製版方法。

（１０）重合性化合物が、複数のエチレン性不飽和結合を有する（１）に記載の製版方法。

（１１）エチレン性不飽和重合性化合物が、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルである（１０）に記載の製版方法。

【００１１】（１２）画像形成層が、可視領域の光に対して実質的に感光性を有していない（１）に記載の製版方法。

10 （１３）画像形成層が、さらに増感色素を含む（１）に記載の製版方法。

（１４）画像形成層が、さらに増感助剤を含む（１）に記載の製版方法。

（１５）画像形成層が、さらに酸性基を有するポリマーをバインダーとして含み、アルカリ性溶出液で未露光部の画像形成層を除去する（１）に記載の製版方法。

（１６）画像形成層の上に、オーバーコート層が設けられている（１）に記載の製版方法。

20 （１７）オーバーコート層が、７０％以上のケン化度を有するポリビニルアルコールを含む（１）に記載の製版方法。

【００１２】

【発明の効果】本発明は、DMD方式による露光／紫外領域の光／フォトポリマー方式による平版印刷原版の組み合わせで平版印刷版を製版することを特徴とする。DMD方式による露光装置は、紫外領域の光が利用できるため、従来の安価なジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版を露光できる。そのため、DMD方式による露光装置では、従来の平版印刷原版を利用することによるランニングコストの低減が、最大の利点とされている。従って、DMD方式による露光装置で、ジアゾ樹脂以外の方式（銀塩拡散転写方式、フォトポリマー方式、サーマル方式）による平版印刷原版を露光することは、全く考慮されていなかった。

30 【００１３】一方、フォトポリマー方式の平版印刷原版は、ランニングコストの観点ではジアゾ樹脂を用いる平版印刷原版よりも劣るが、耐刷性が良好なポリマー画像を有する平版印刷版を製版できるとの特徴がある。また、使用する光重合開始剤（必要に応じて、増感色素や増感助剤）の種類を変更することにより、可視領域または赤外領域の光ではなく、紫外領域の光でも露光（光重合）が可能である。従って、DMD方式による露光装置を用いて、紫外領域の光で、フォトポリマー方式の平版印刷原版を製版することができる。紫外領域の光を使用する場合は、平版印刷原版（光重合開始剤あるいは増感色素や増感助剤）は、可視領域に感光性を有する必要はなく、むしろ可視領域に感光性がない方が好ましい。可視領域に感光性がない平版印刷原版は、暗室内や安全光下ではない、通常の室内で取り扱うことができる。すなわち、本発明の平版印刷原版は、画像形成層が、可視領

50

(4)

5

域の光に対して実質的に感光性を有していない態様とすることが可能であって、その場合は、暗室内や安全光下でなくても取り扱いが可能となるため、製造工程における取り扱い性及び生産性が向上する。以上の理由から、本発明に従う、DMD方式による露光／紫外領域の光／フォトリソ方式の平版印刷原版の組み合わせによる製版方法では、複雑なリスフィルムを介した画像露光を必要とせず、耐刷性のある平版印刷版を製版することができる。また、本発明によれば、取り扱いの容易な平版印刷原版から、平版印刷版を製版することもできる。

## 【0014】

【発明の実施の形態】  
【露光装置】図1は、DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。図1に示す露光装置は、平行光線を生じる光源系素子(1)、多数の鏡を配置した反射系素子(2)、反射光が平版印刷原版(4)の表面で結像するように誘導する結像系素子(3)からなる。反射系素子(2)がDMDに相当する。平版印刷原版(4)は、回転ドラム(5)上に配置されている。図1の光源系素子(1)は、光源(11)、集光器(12)、レンズ(13)および鏡(14)からなる。光源(11)は、紫外領域の光を発生する。図1の光源(11)は、超高压水銀灯を模式化したものである。光源(11)から発生した紫外領域の光は、集光器(12)およびレンズ(13)により、平行光線になる。平行光線は、鏡(14)で反射系素子(2)に誘導される。

【0015】DMDに相当する反射系素子(2)には、多数の微小な鏡(2a~2g)が配列されている。鏡(2a~2g)の個数と配置は、画像データにおける画素の個数と配置に対応する。鏡の間隔は、一般に1乃至100 $\mu$ mである。個々の鏡の向きは、画像データの個々の画素情報に対応させて、変化させることができる。市販のDMDでは、一般に鏡の向きが約10°変化する。図1に示す状態では、5つの鏡(2a、2c、2d、2f、2g)が画像部の画素に対応し、残り二つの鏡(2b、2e)が非画像部の画素に対応している。画像部に対応する鏡(2a、2c、2d、2f、2g)の向きは、光源系素子(1)からの平行光線を結像系素子(3)の方向に反射するように配置されている。これに対して、非画像部に対応する鏡(2b、2e)は、平行光線を結像系素子(3)とは異なる方向に反射する。以上のように、露光を実施する前に、個々の鏡の向きが、画像データにおける個々の画素情報に対応するように変化する。

【0016】図1の結像系素子(3)は、二枚のレンズ(31、32)からなる。二枚のレンズ(31、32)において、反射系素子(2)からの反射光が屈折し、平版印刷原版(4)の表面で結像する。平版印刷原版(4)の上では、画素が0.5乃至50 $\mu$ mの間隔で結像することが好ましい。平版印刷原版(4)は、画像形

6

成層(41)および親水性支持体(42)およびを有する。画像形成層(41)は、エチレン性不飽和重合性化合物と光重合開始剤を含む。画像形成層(41)の露光部(41a)では、エチレン性不飽和重合性化合物が光重合により硬化する。これに対して、未露光部(41b)では、画像形成層(41)は実質的に変化しない。平版印刷原版(4)を取り付けたドラム(5)の回転数は、露光により結像する画素と同期するように調整することが望ましい。

10 【0017】  
【露光工程】露光工程では、上記のようなDMD方式による露光装置を使用して、紫外領域の光により平版印刷原版を画像データに対応するように露光し、露光部の重合性化合物を重合させる。紫外領域の光は、350乃至450nmの波長を有することが好ましい。本発明では、紫外領域の光を平行光線にして使用する。平行光線としてはレーザーが代表的であるが、レーザー光源は高価であり、本発明ではレーザーを用いる必要もなく、そして、紫外領域のレーザー光は一般にエネルギー量が不足している。よって、本発明では、一般的な光源からの紫外光を、上記のような集光器、レンズや鏡を用いて平行光線に変換して用いることが望ましい。一般的な光源には、カーボンアーク灯、超高压水銀灯、キセノンランプ、メタルハライドランプ、蛍光灯、タングステンランプおよびハロゲンランプが含まれる。

20 【0018】1画素あたりの露光時間は1乃至100 $\mu$ 秒であることが好ましい。照射される光エネルギーは0.001乃至1mJ/cm<sup>2</sup>であることが好ましい。露光は、一般に常温で実施する。光重合を促進するため、平版印刷原版を加熱しながら露光してもよい。また、露光後(現像前)に、平版印刷原版を加熱してもよい。加熱温度は、50乃至150℃が好ましい。加熱時間は、1秒乃至5分が好ましい。

30 【0019】  
【現像工程】現像工程では、未露光部の画像形成層を除去することにより、平版印刷版を製版する。未露光部の画像形成層を除去すると、親水性支持体の親水性表面が露出する。この親水性表面が、親水性領域(非画像部)として機能する。一方、露光部の残存する硬化した画像形成層(レプリカ画像)は、疎水性領域(画像部)として機能する。親水性支持体と画像形成層との間に設けられる層(中間層)は、未露光部(非画像部)について、画像形成層の未露光部と共に除去する。画像形成層の上に設けられる層(オーバーコート層)は、一般に全て(露光部および未露光部を問わず)除去する。オーバーコート層も、画像形成層の未露光部と共に除去することができる。また、画像形成層の未露光部を除去する前に、オーバーコート層を除去してもよい。その場合は、水または温水中に、オーバーコート層を溶出させて除去することが好ましい。水または温水に、防

40 腐剤(特開平10-10754号公報記載)や、有機溶媒(特開平8-278636号公報記載)を添加しても

50

(5)

7

よい。

【0020】未露光部の画像形成層は、一般に現像液を用いて除去する。現像液の組成は、画像形成層の成分に応じて決定する。現像液の溶媒は、水または有機溶媒である。水、水混和性の有機溶媒（例、アルコール）またはそれらの組み合わせが好ましく、水または水と有機溶媒との混合溶媒がさらに好ましい。現像液は、一般にアルカリ性である。現像液のpHは、10.0乃至12.7であることが好ましく、11.0乃至12.5であることがさらに好ましい。アルカリ剤は、無機化合物であることが好ましい。無機アルカリ剤の例には、リン酸塩（例、リン酸ナトリウム、リン酸カリウム、リン酸アンモニウム）、炭酸塩（例、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニウム）、ホウ酸塩（例、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウム）および水酸化物（例、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、水酸化リチウム）が含まれる。

【0021】無機アルカリ剤に加えて、補助的に有機アルカリ剤を用いてもよい。有機アルカリ剤の例には、メチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、イソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、エチレンジアミン、ピリジン、テトラメチルアンモニウムヒドロキッドが含まれる。現像液中の電解質成分の量は、現像液の導電率が3乃至30mS/cmとなるように調整することが好ましい。現像液の導電率は、5乃至20mS/cmであることがさらに好ましい。

【0022】現像液には、界面活性剤（ノニオン界面活性剤、カチオン界面活性剤、アニオン界面活性剤または両面界面活性剤）を添加することが好ましい。ノニオン界面活性剤が好ましく、ポリオキシアルキレンを親水性基として有するノニオン界面活性剤がさらに好ましく、ポリオキシエチレンを親水性基として有するノニオン界面活性剤が最も好ましい。界面活性剤は、現像液中に1乃至30質量%添加することが好ましく、2乃至20質量%添加することがさらに好ましい。

【0023】現像液の温度は、0乃至60℃であることが好ましく、15乃至40℃であることがさらに好ましい。画像露光した平版印刷原版は、現像液に浸漬するだけでなく、ブラシで擦ることが好ましい。自動現像機を用いて、現像処理を実施してもよい。自動現像機では、一般に処理量に応じて現像液が疲労する。そのため一定量の現像後に、補充液を補充するか、あるいは新鮮な現像液に置き換えて、処理能力を回復させる。

【0024】〔後処理〕製版された平版印刷版に対し

8

て、後処理としてリンス処理または不感脂化処理を実施してもよい。リンス処理は、水または界面活性剤の水溶液をリンス液として使用する。不感脂化処理は、親水性ポリマー（例、アラビアガム、デンプン誘導体）の水溶液を不感脂化液として使用する。後処理については、特開昭54-8002号、同55-115045号、同59-58431号の各公報に記載がある。平版印刷版の耐刷性を向上させる目的で、平版印刷版を露光または加熱してもよい。後露光や後加熱については、特開2000-89478号公報に記載がある。

【0025】〔親水性支持体〕親水性支持体としては、金属板、プラスチックフィルムまたは紙を用いることができる。具体的には、表面処理されたアルミニウム板、親水処理されたプラスチックフィルムまたは耐水処理された紙が好ましい。さらに具体的には、陽極酸化処理されたアルミニウム板、親水性層を設けたポリエチレンテレフタレートフィルムまたはポリエチレンでラミネートされた紙が好ましい。

【0026】陽極酸化処理されたアルミニウム板が特に好ましい。アルミニウム板は、純アルミニウム板またはアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板である。アルミニウム合金に含まれる異元素の例には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケルおよびチタンが含まれる。異元素の割合は、10質量%以下であることが好ましい。市販の印刷版用のアルミニウム板を用いてもよい。アルミニウム板の厚さは、0.05乃至1mmであることが好ましい。

【0027】アルミニウム板表面には、粗面化処理を行うことが好ましい。粗面化処理は、機械的方法、電気化学的方法あるいは化学的方法により実施できる。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラシ研磨法、ブラスト研磨法またはバフ研磨法を採用できる。電気化学的方法としては、塩酸または硝酸などの酸を含む電解液中で交流または直流により行う方法を採用できる。混合酸を用いた電解粗面化方法（特開昭54-63902号公報記載）も利用することができる。化学的方法としては、アルミニウム板を鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法（特開昭54-31187号公報記載）が適している。電気化学的粗面化処理が特に好ましい。電気化学的粗面化処理の処理条件は一般に、酸の濃度が0.1乃至50質量%溶液、液温が20乃至100℃、電流密度が100乃至400C/dm<sup>2</sup>、そして、電解時間が1秒乃至20分の範囲である。粗面化処理は、アルミニウム板の表面の中心線平均粗さ（Ra）が0.20乃至0.55μmとなるように実施することが好ましい。粗面化されたアルミニウム板は、必要に応じて酸またはアルカリエッチング処理（好ましくはアルカリエッチング処理）を行う。アルカリ処理液としては、アルカリ金属の水酸化物、炭酸塩、アルミン酸塩、メタケイ酸塩ま

(6)

9

たはリン酸塩（好ましくはアルカリ金属の水酸化物）の水溶液が一般に用いられる。アルカリ処理液の濃度は、1 乃至 50 質量％であることが好ましい。アルカリ処理液の温度は、20 乃至 100℃であることが好ましい。アルカリ処理は、アルミニウムの溶解量が 5 乃至 20 g/m<sup>2</sup> となる範囲で実施することが好ましい。アルカリエッチング処理の後には、さらに中和処理を行うことが好ましい。中和処理に用いる酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸またはホウフッ化水素酸が好ましい。硫酸が特に好ましい。酸の濃度は、15 乃至 65 質量％が好ましい。酸の温度は、50 乃至 90℃が好ましい。

【0028】アルミニウム板の陽極酸化処理は、支持体の耐摩耗性を高めるために行う。陽極酸化処理に用いられる電解質としては、多孔質酸化皮膜を形成する種々の電解質が使用できる。一般には、硫酸、塩酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸あるいはそれらの混酸が電解質として用いられる。陽極酸化の処理条件は一般に、電解質の濃度が 1 乃至 80 質量％溶液、液温が 5 乃至 70℃、電流密度が 5 乃至 60 A/dm<sup>2</sup>、電圧が 1 乃至 100 V、そして、電解時間が 10 秒乃至 5 分の範囲である。陽極酸化処理により形成される酸化皮膜量は、1.0 乃至 10.0 g/m<sup>2</sup> であることが好ましく、1.5 乃至 7.0 g/m<sup>2</sup> であることがさらに好ましく、2.0 乃至 5.0 g/m<sup>2</sup> であることが最も好ましい。

【0029】アルミニウム板に封孔処理を実施することができる。封孔処理は、熱水にアルミニウム板を浸漬するか、あるいはアルミニウム板を水蒸気浴することにより実施する。熱水に、無機塩または有機塩を溶解してもよい。アルミニウム板に表面処理を実施してもよい。表面処理には、アルカリ金属ケイ酸塩によるシリケート処理が含まれる。弗化ジルコニウム酸カリウムまたは磷酸塩の水溶液に、アルミニウム板を浸漬する処理を表面処理として実施してもよい。

【0030】[中間層] 親水性支持体と画像形成層との間に中間層を設けてもよい。中間層は、画像形成層の未露光部の除去を促進する目的、または、画像形成層の露光部の耐刷性を改善する目的で設けることができる。未露光部の除去を促進する目的では、中間層は、親水性の官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。親水性の官能基としては、スルホ、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルボキシル、アンモニウム、ホスホニウム、スルホニウムが好ましい。各官能基は、解離していても、対イオンと共に塩を形成してもよい。ホスホノおよびホスホノオキシは、部分エステルまたは部分エーテルの状態であってもよい。ポリマーの主鎖は、炭化水素（ポリオレフィン）、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。炭化水素主鎖が特に好ましい。

10

【0031】親水性の官能基と主鎖とは、直結せずに、連結基を介して結合することができる。連結基は、二価の脂肪族基、二価の芳香族基、二価の脂肪族基、-O-、-S-、-CO-、-CS-、-NH-、-SO-、-SO<sub>2</sub>- およびそれらの組み合わせから選ばれる二価の連結基からなることが好ましい。脂肪族基は、環状構造または分岐構造を有していてもよい。脂肪族基は、不飽和結合を有していてもよい。脂肪族基の炭素原子数は、1 乃至 40 であることが好ましく、1 乃至 30 であることがより好ましく、1 乃至 20 であることがさらに好ましく、1 乃至 15 であることがさらにまた好ましく、1 乃至 12 であることが最も好ましい。脂肪族基は、置換基を有していてもよい。脂肪族基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、シアノ、一価の芳香族基、一価の複素環基、-O-R、-CO-R、-NH-R、-N(-R)<sub>2</sub>、-CO-O-R、-O-CO-R、-CO-NH-R、-CO-N(-R)<sub>2</sub> および -NH-CO-R が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。

【0032】芳香族基は、ベンゼン環またはナフタレン環を有することが好ましい。芳香族基は、置換基を有していてもよい。芳香族基の置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、シアノ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基、一価の複素環基、-O-R、-CO-R、-NH-R、-N(-R)<sub>2</sub>、-CO-O-R、-O-CO-R、-CO-NH-R、-CO-N(-R)<sub>2</sub> および -NH-CO-R が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。複素環基は、3 員環乃至 7 員環を有することが好ましい。複素環は、不飽和結合を有していてもよい。複素環基は、置換基を有していてもよい。複素環基の置換基は、芳香族基の置換基と同様である。

【0033】ポリマーの主鎖は、他の置換基を有することができる。置換基の例には、ハロゲン原子（F、Cl、Br、I）、ヒドロキシル、シアノ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基、一価の複素環基、-O-R、-CO-R、-NH-R、-N(-R)<sub>2</sub>、-CO-O-R、-O-CO-R、-CO-NH-R、-CO-N(-R)<sub>2</sub> および -NH-CO-R が含まれる。上記 R は、それぞれ、一価の脂肪族基、一価の芳香族基または一価の複素環基である。置換基が複数の R が含む場合、複数の R は互いに異なってもよい。主鎖の複数の置換基が結合して、脂肪族環または複素環を形成してもよい。形成される環は、主鎖とスピロ結合の関係になっていてもよい。形成される環は、置換基を有していてもよい。置換基の例には、上記主鎖の置換基に加えて、オキソ(=O) が含まれる。

【0034】露光部の耐刷性を改善する目的では、中間

(7)

11

層は、ラジカル反応性の官能基を有するポリマーを含むことが好ましい。ラジカル反応性の官能基は、エチレン性不飽和結合であることが好ましい。ポリマーの主鎖は、炭化水素（ポリオレフィン）、ポリエステル、ポリアミド、ポリイミド、ポリウレア、ポリウレタン、ポリエーテルおよびそれらの組み合わせから選ばれることが好ましい。炭化水素主鎖が特に好ましい。ラジカル反応性の官能基と主鎖とは、直結せずに、連結基を介して結合することができる。連結基の詳細は、親水性の官能基を有するポリマーと同様である。ラジカル反応性の官能基を有するポリマーは、さらに酸性基（例、スルホ、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルボキシル）を有することが好ましい。

【0035】中間層に用いるポリマーは、300乃至5000の数平均分子量を有することが好ましい。数平均分子量は、500乃至4800であることがさらに好ましく、800乃至4500であることが最も好ましい。中間層の乾燥後の被覆量は、1乃至100mg/m<sup>2</sup>であることが好ましく、2乃至70mg/m<sup>2</sup>であることがさらに好ましい。

#### 【0036】〔画像形成層〕

（エチレン性不飽和重合性化合物）エチレン性不飽和重合性化合物は、複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物（モノマー、オリゴマー、ポリマー）であることが好ましい。複数のエチレン性不飽和結合を有する化合物は、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルまたは多価脂肪族アミンと不飽和脂肪酸とのアミドが好ましく、多価アルコールと不飽和脂肪酸とのエステルが特に好ましい。不飽和脂肪酸には、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸およびマレイン酸が含まれる。アクリル酸およびメタクリル酸が特に好ましい。多価アルコールには、エチレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブタンジオール、テトラメチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、トリメチロールプロパントリ（ヒドロキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタン、ヘキサジオール、1, 4-シクロヘキサジオール、テトラエチレングリコール、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、ビス [p-(2, 3-ジヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタン、ビス [p-(ヒドロキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタンおよび1, 4-ブタンジオールが含まれる。多価脂肪族アミンには、メチレンジアミン、1, 6-ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミンおよびキシリレンジアミンが含まれる。

【0037】アクリル酸エステルの例には、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブタンジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレン

12

グリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレートおよびポリエステルアクリレートオリゴマーが含まれる。

【0038】メタクリル酸エステルの例には、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブタンジオールジメタクリレート、ヘキサジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス [p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル]ジメチルメタンおよびビス [p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル]ジメチルメタンが含まれる。

【0039】イタコン酸エステルの例には、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 5-ブタンジオールジイタコネート、1, 4-ブタンジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネートおよびソルビトールテトライタコネートが含まれる。クロトン酸エステルの例には、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネートおよびソルビトールテトラジクロトネートが含まれる。イソクロトン酸エステルの例には、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネートおよびソルビトールテトライソクロトネートが含まれる。

【0040】マレイン酸エステルの例には、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレートおよびソルビトール

(8)

13

ルテトラマレートが含まれる。多価脂肪族アミンと不飽和脂肪酸とのアミドの例には、メチレンビスアクリルアミド、メチレンビスメタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスメタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスアクリルアミドおよびキシリレンビスメタクリルアミドが含まれる。

【0041】複数のエチレン性不飽和重合性基を有するウレタン化合物（特公昭48-41708号公報記載）も重合性化合物として用いることができる。ウレタン化合物は、ポリイソシアネートとエチレン性不飽和アルコールとの反応により合成できる。エチレン性不飽和アルコールは、アクリル酸またはメタクリル酸とグリコール（好ましくはエチレングリコールまたはプロピレングリコール）とのエステルであることが好ましい。

【0042】ヒドロキシ基を有するオリゴマーまたはポリマーと不飽和脂肪酸とのエステルも重合性化合物として用いることができる。オリゴマーまたはポリマーと不飽和脂肪酸とのエステルの例には、ウレタン（メタ）アクリレート（特開昭51-37193号、特公平2-32293号の各公報記載）、ポリエステル（メタ）アクリレート（特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号の各公報記載）およびエポキシ（メタ）アクリレートが含まれる。その他の重合性化合物については、日本接着協会誌20巻、7号、300～308頁（1984年）に記載がある。エチレン性不飽和重合性化合物は、画像形成層全成分の5乃至80質量%であることが好ましく、30乃至70質量%であることがさらに好ましい。

【0043】（光重合開始剤）光重合開始剤としては、光還元性染料（例、ローズベンガル、エオシン、エリスロジン）、アミン（特公昭44-20189号公報記載）、ラジカル発生剤（特公昭45-37377号、特開昭52-112681号、同58-15503号、特開平2-179643号、同2-244050号の各公報記載）、ヘキサアリールバイミダゾール（特公昭47-2528号、特開昭54-155292号の各公報記載）、環状シス- $\alpha$ -ジカルボニル化合物（特開昭48-84183号公報記載）、環状トリアジン（特開昭54-151024号公報記載）、バイミダジール（特開昭59-140203号公報記載）、有機過酸化化合物（特開昭59-1504号、同59-140203号、同59-189340号、同62-174203号、特公昭62-16411号の各公報および米国特許4766055号明細書記載）、活性ハロゲン化合物（特開昭63-258903号、特開平2-63054号の各公報記載）、ボレート化合物（特開昭62-143044号、同62-150242号、同64-13140号、同64-13141号、同64-13142号、同64-13143号、同64-13144号、同64-1704

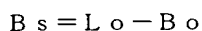
14

8号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、同1-138204号、同11-84647号の各公報記載）、チタノセン化合物（特開昭59-152396号、同61-151197号、特開平4-219756号、同4-221958号、同6-295061号、同8-334897号、特開2000-147763号、同2001-042524号の各公報記載）を用いることができる。光還元性染料については、米国特許2850445号明細書に記載がある。

【0044】光重合開始剤としては、チタノセン化合物が特に好ましい。チタノセン化合物の例には、ジシクロペンタジエニル-Ti-ジクロライド、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビスフェニル、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 3, 4, 5, 6-ペンタフルオロフェニル）、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル）、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 4, 6-トリフルオロフェニル）、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 6-ジフルオロフェニル）、ジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 4-ジフルオロフェニル、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 3, 4, 5, 6-テトラフルオロフェニル）、ジメチルシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 6-ジフルオロフェニル）およびジシクロペンタジエニル-Ti-ビス（2, 6'-ジフルオロ-3-（ビル-1-イル）-フェニル）が含まれる。光重合開始剤の使用量は、増感色素および増感助剤（後述）を含め、エチレン性不飽和重合性化合物100質量部に対し、0.05乃至100質量部であることが好ましく、0.1乃至70質量部であることがさらに好ましく、0.2乃至50質量部であることが最も好ましい。

【0045】（増感色素）紫外領域の光で露光（光重合）を可能にするためには、画像形成層が、さらに増感色素または増感助剤（後述）を含むことが好ましい。紫外領域の光で露光（光重合）を実現することにより、耐刷性の高い平版印刷版を容易に製造することができ、暗室内や安全光下でなくても取り扱いが可能となるため、製造工程における取り扱い性及び生産性が向上する。光重合開始剤に増感色素を併用することで、光重合開始剤の感光波長領域を調整できる。本発明の製版方法では、紫外領域の光を使用するため、光重合開始剤の種類によっては（紫外領域の光に対して感度が低い光重合開始剤を使用する場合には）、増感色素の使用が必須となる。増感色素としては、シアニン色素、メロシアニン色素、アリーリデン色素、キサンテン色素、ケトクマリン色素およびベンゾピラン色素が好ましい。

【0046】シアニン色素は、下記式で定義される。



式中、Bsは、塩基性核であり；Boは、塩基性核のオニウム体であり；そして、Loは、奇数個のメチンから



(9)

15

なるメチン鎖である。紫外線のような短波長の光を吸収するためには、メチン鎖は、短い（トリメチンまたはモノメチンである）ことが好ましい。

【0047】メロシアニン色素は、下記式で定義される。

$$B s = L e = A k$$

式中、Bsは、塩基性核であり；Akは、ケト型酸性核であり；そして、Leは、偶数個のメチンからなるメチン鎖である。紫外線のような短波長の光を吸収するためには、メチン鎖は、短い（ジメチンまたはゼロメチンである）ことが好ましい。

【0048】アリーリデン色素は、下記式で定義される。

$$A r - L o = A k$$

式中、Arは、芳香族核であり；Akは、ケト型酸性核であり；そして、Loは、奇数個のメチンからなるメチン鎖である。紫外線のような短波長の光を吸収するためには、メチン鎖は、短い（トリメチンまたはモノメチンである）ことが好ましい。

【0049】キサントゲン色素は、キサントゲン環を有する化合物である。ケトクマリン色素は、2-ケト型のクマリン環を有する化合物である。クマリン環の7位には、アルキル置換アミノ基が結合していることが好ましい。アルキル置換アミノ基のアルキル基は、クマリン環と結合して縮合ヘテロ環を形成していてもよい。ベンゾピラン色素は、1, 2-ベンゾピラン環、1, 2-ベンゾチオピラン環または1, 2-ジヒドロキノリン環を有する化合物である。1, 2-ベンゾピラン環、1, 2-ベンゾチオピラン環または1, 2-ジヒドロキノリン環の2位には、メチレン基(=CR<sub>2</sub>)が結合していることが好ましい。上記Rは、水素原子、シアノ、アルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基、アシル基、アルキルチオ基、アリールチオ基、アルキルスルホニル基、アリールスルホニル基またはフルオロスルホニル基である。

【0050】（増感助剤）画像形成層は、さらに増感助剤を含むことができる。増感助剤としては、水素供与性化合物が好ましい。水素供与性化合物は、チオール

（例、2-メルカプトベンズチアゾール、2-メルカプトベンズイミダゾール、2-メルカプトベンズオキサゾール）またはアミン（例、N-フェニルグリシン、N, N-ジアルキルアミノ芳香族アルキルエステル）が好ましい。

【0051】（バインダー）画像形成層は、ポリマーをバインダーとして含むことが好ましい。ポリマーは、酸性基を有することが好ましい。酸性基を有するポリマーをバインダーとして用いることで、画像形成層の未露光部を、アルカリ性現像液に溶解または膨潤させて、容易に除去することができる。酸性基は、カルボキシルが好ましい。カルボキシルは、プロトンが解離していても、

16

対イオンと共に塩の状態であってもよい。二つのカルボキシルが環状無水物の状態で結合してもよい。カルボキシルを側鎖に有するポリマーについては、特公昭54-34327号、同58-12577号、同54-25957号、特開昭54-92723号、同59-44615号、同59-53836号、同59-71048号の各公報に記載がある。ポリマーの主鎖としては、炭化水素（ポリオレフィン）が好ましい。炭化水素主鎖とカルボキシルとを有するポリマーとしては、不飽和脂肪酸

（例、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、マレイン酸、部分エステル化マレイン酸）の重合体または共重合体が好ましい。共重合体は、酸性基を有する繰り返し単位に加えて、芳香族基を有する繰り返し単位（例えば、ベンジル（メタ）アクリレートから誘導される繰り返し単位）や、エチレン性不飽和基を有する繰り返し単位（例えば、アリル（メタ）アクリレートから誘導される繰り返し単位）を含むことができる。

【0052】セルロースに酸性基を導入したセルロース誘導体も、酸性基を有するポリマーバインダーとして用いることができる。酸性基を有するポリマーバインダーに加えて、他の水溶性ポリマー（例、ポリビニルピロリドン、ポリエチレンオキサライド）を用いてもよい。画像形成層の皮膜強度を改善する目的で、アルコール可溶性ポリアミドや2, 2-ビス（4-ヒドロキシフェニル）プロパンとエピクロロヒドリンのポリエーテルを添加してもよい。また、ポリウレタン樹脂（特公平7-120040号、同7-120041号、同7-120042号、同8-12424号、特開昭63-287944号、同63-287947号、特開平1-271741号、同11-352691号の各公報に記載）を、画像形成層に添加してもよい。

【0053】画像形成層に添加するポリマーは、側鎖に反応性官能基を導入することにより、重合性化合物と共に硬化させて、画像形成層の皮膜強度を改善することができる。反応性官能基には、ラジカル付加重合性反応基、光重合性官能基および極性官能基が含まれる。ラジカル付加重合性反応基の例には、エチレン性不飽和結合、アミノ、エポキシ、ヒドロキシル、ホスホノ、ホスホノオキシ、カルバモイル、イソシアネート、ウレイド、ウレイレン、スルホおよびアンモニオ基が含まれる。光重合性官能基の例には、チオール、ハロゲン原子、トリアジンおよびオニウム塩が含まれる。極性官能基の例には、カルボキシルおよびイミドが含まれる。ラジカル付加重合性反応基が好ましく、エチレン性不飽和結合が特に好ましい。

【0054】バインダーポリマーは、5000乃至30万の質量平均分子量を有することが好ましい。酸性基を有するバインダーポリマーは、20乃至200の酸価を有することが好ましい。バインダーポリマーは、画像形成層中に、10乃至90質量%の範囲で含まれることが

(10)

17

好ましく、30乃至80質量%の範囲で含まれることがさらに好ましい。また、エチレン性不飽和重合性化合物／バインダーポリマーの質量比は、1／9乃至9／1の範囲であることが好ましく、2／8乃至8／2の範囲であることがさらに好ましく、3／7乃至7／3の範囲であることが最も好ましい。

【0055】(他の画像形成層添加剤)画像形成層は、少量の熱重合禁止剤を含むことができる。熱重合禁止剤の例には、ハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、tert-ブチルカテコール、ペンゾキノン、4,4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩およびN-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩が含まれる。熱重合禁止剤の添加量は、画像形成層の0.01乃至5質量%の範囲であることが好ましい。酸素による重合阻害を防止するため、高級脂肪酸(例、べヘン酸)や高級脂肪酸アミド(例、べヘン酸アミド)を画像形成層に添加してもよい。画像形成層の塗布液に高級脂肪酸またはその誘導体を添加すると、塗布後の乾燥の過程で画像形成層の表面に高級脂肪酸またはその誘導体が偏在して、空気中の酸素が画像形成層に浸透することが防止される。高級脂肪酸またはその誘導体の添加量は、画像形成層の0.5乃至10質量%が好ましい。

【0056】画像形成層の着色を目的として、着色剤を添加してもよい。着色剤としては、顔料および染料のいずれも用いることができる。顔料の例には、フタロシアニン顔料(例、C.I.Pigment Blue 15:3、15:4、15:6)、アゾ顔料、カーボンブラックおよび二酸化チタンが含まれる。染料の例には、エチルバイオレット、クリスタルバイオレット、アゾ染料、アントラキノン染料およびシアニン染料が含まれる。着色剤の添加量は、画像形成層の0.5乃至20質量%が好ましい。硬化皮膜の物性を改良するために、無機充填剤または可塑剤(例、ジオクチルフタレート、ジメチルフタレート、トリクレジルホスフェート)を添加してもよい。無機充填剤または可塑剤の添加量は、画像形成層の10質量%以下が好ましい。

【0057】(画像形成層の形成)画像形成層は、各成分を溶媒に溶解した塗布液を、親水性支持体または中間層の上に塗布して形成する。溶媒は、有機溶媒が好ましい。有機溶媒の例には、ケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン、アセチルアセトン、シクロヘキサノン、ジアセトンアルコール)、炭化水素(例、シクロヘキサ

18

ルモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピルアセテート、γ-ブチロラクトン、乳酸メチル、乳酸エチル)、ハロゲン化炭化水素(例、エチレンジクロライト)、エーテル(例、テトラヒドロフラン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル)、アルコール

(例、3-メトキシプロパノール、メトキシメトキシエタノール)、アミド(例、N,N-ジメチルホルムアミド)およびスルホキシド(例、ジメチルスルホキシド)が含まれる。二種類以上の有機溶媒を併用してもよい。

【0058】塗布液中の固形分濃度は、1乃至50質量%が好ましい。塗布液には、界面活性剤を添加することが好ましい。界面活性剤の添加量は、塗布後の画像形成層中の乾燥質量で、0.1乃至10g/m<sup>2</sup>が好ましく、0.3乃至5g/m<sup>2</sup>がさらに好ましく、0.5乃至3g/m<sup>2</sup>が最も好ましい。

【0059】[オーバーコート層]画像形成層の上にオーバーコート層を設けることができる。オーバーコート層は、一般に、酸素(重合禁止作用を有する)が、画像形成層に浸透することを防止する目的で、酸素遮断性保護層として設けられる。オーバーコート層は、水溶性ポリマーを用いて形成することが好ましい。水溶性ポリマーは、炭化水素(ポリオレフィン)を主鎖として、親水性官能基(例、ヒドロキシル、カルボキシル)を有するポリマーであることが好ましい。オーバーコート層の水溶性ポリマーは、ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセテート、ポリビニルクロロアセテート、ポリビニルプロピオネート、ポリビニルホルマール、ポリビニルアセタール、ポリビニルピロリドン、ゼラチン、アラビアゴムおよびそれらの部分変性ポリマーが好ましく、ポリビニルアルコールおよびその部分変性(例えば、部分エステル、部分エーテル、部部アセタール)ポリマーが特に好ましい。酸素遮断の目的では、ケン化度が高い(好ましくは70%以上、より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上)のケン化度を有するポリビニルアルコールが好ましい。ポリビニルアルコールの重合度は、300乃至2400の範囲が好ましい。

【0060】オーバーコート層の塗布液の溶媒は、水または水と有機溶媒との混合溶媒が好ましい。有機溶媒は、アルコール(例、メタノール、エタノール)またはケトン(例、アセトン、メチルエチルケトン)が好ましい。塗布液中の固形分濃度は、1乃至20質量%が好ま

(11)

19

しい。塗布液には、界面活性剤や水溶性可塑剤を添加してもよい。水溶性可塑剤の例には、プロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリンおよびソルビトールが含まれる。オーバーコート層の塗布量は、乾燥後の質量で  $0.1$  乃至  $15 \text{ g/m}^2$  が好ましく、 $1.0$  乃至  $5.0 \text{ g/m}^2$  がさらに好ましい。

【0061】【バック層】親水性支持体の画像形成層とは反対側の面に、バック層を設けることができる。バック層は、現像液に対するアルミニウム支持体の溶出を防止する目的で設けることができる。バック層は、一般に、構成成分（例えば、有機ポリマー）の薄層塗布によって設ける。また、平版印刷原版の表面と裏面との接着防止、あるいは裏面と（表面と裏面との間に挟む）合紙との接着防止の目的で、バック層を設けることもできる。接着防止のためのバック層は、滑剤やフィラー（例えば、無機化合物）を含むことができる。

【0062】

【実施例】【実施例1】

（アルミニウム支持体の作製）厚さ  $0.3 \text{ mm}$  のアルミ\*

20

\*ニウム板を、 $10$  質量%水酸化ナトリウム水溶液に、 $60^\circ\text{C}$  で  $25$  秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗し、 $20$  質量%硝酸で中和洗浄し、さらに水洗した。アルミニウム板を、正弦波の交流波形電流を用いて、 $1$  質量%硝酸水溶液中で、 $300$  クーロン/ $\text{dm}^2$  の陽極時電流量で電解粗面化処理を行った。アルミニウム板を、 $1$  質量%水酸化ナトリウム水溶液中に、 $40^\circ\text{C}$  で  $5$  秒間浸漬し、次に、 $30$  質量%硫酸水溶液中に浸漬して  $60^\circ\text{C}$  で  $40$  秒間デスマット処理した。さらに、アルミニウム板を  $20$  質量%硫酸水溶液中、電流密度  $2 \text{ A/dm}^2$  において、陽極酸化皮膜の厚さが  $2.7 \text{ g/m}^2$  になるように、 $2$  分間陽極酸化処理した。作製したアルミニウム支持体の表面粗さを測定したところ、 $\text{JIS-B-601}$  に従う  $R_a$  表示で  $0.3 \mu\text{m}$  であった。

【0063】（ゾルーゲル反応液の調製）下記組成のゾルーゲル反応液を混合、攪拌すると、約  $5$  分で発熱が開始された。発熱後、 $60$  分間反応させた。

【0064】

## ゾルーゲル反応液組成

テトラエチルシリケート	50 質量部
水	20 質量部
メタノール	15 質量部
リン酸	0.05 質量部

【0065】（バック層の形成）ゾルーゲル反応液に下記の成分を追加して、バック層塗布液を調製した。アルミニウム支持体の裏面に、塗布液をバーコーターで塗布※<sup>30</sup>

※し、 $100^\circ\text{C}$  で  $1$  分間乾燥し、乾燥後の塗布量が  $70 \text{ mg/m}^2$  のバック層を形成した。

【0066】

## 追加成分組成

ピロガロールホルムアルデヒド縮合樹脂（分子量：2000）	4 質量部
ジメチルフタレート	5 質量部
N-ブチルパーフルオロオクタンスルホンアミドエチルアクリレート／ポリオキシエチレンアクリレートコポリマー（分子量：2万）	0.7 質量部
メタノール 30 質量%を含むメタノールシリカゾル（日産化学工業（株）製）	50 質量部
メタノール	800 質量部

【0067】（顔料分散物の調製）下記の成分を分散して、顔料分散物を調製した。

★【0068】

★

## 顔料分散物組成

顔料 (Pigment Blue 15:6)	15 質量部
アリルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー（共重合モル比：83／17）	10 質量部
シクロヘキサノン	15 質量部

(12)

21  
メトキシプロピルアセテート  
プロピレングリコールモノメチルエーテル

22  
20質量部  
40質量部

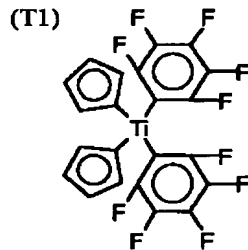
【0069】(画像形成層の形成) アルミニウム支持体のバック層とは反対側の面に、下記の組成の塗布液を、乾燥塗布量が1.0g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、80℃で2分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0070】

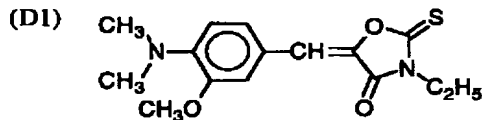
## 画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5g
アリルメタクリレート/メタクリル酸コポリマー (共重合モル比: 83/17)	2.0g
下記のチタノセン化合物 (T1)	0.06g
下記の増感色素 (D1)	0.06g
下記の増感助剤 (H1)	0.2g
フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファックF-177P、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩 (熱重合禁止剤)	0.01g
顔料分散物	2.0g
メチルエチルケトン	20.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g

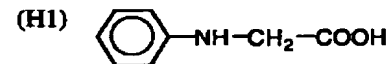
【0071】  
【化1】



【0072】  
【化2】



【0073】  
【化3】



【0074】(オーバーコート層の形成) 画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0075】(現像液の調製) 下記の組成からなるpH1.3の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0076】

## 現像液組成

1Kケイ酸カリウム	3.0質量部
水酸化カリウム	1.5質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤 (ペレックスNBL、花王アトラス(株)製)	0.2質量部
水	95.3質量部

【0077】(製版および評価) 作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置 (UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造(株)販売) を用いて、350～450nmの紫外線を使用し、光量を変化させな

(13)

23

がら画像露光した。

【0078】図2は、使用したDMD露光装置の模式図である。図2に示すDMD露光装置は、リニアモータ（図示せず）により縦（X-X'）方向および横（Y-Y'）方向に移動できる露光ユニット（A）からなる。露光ユニット（A）は、集光ミラー（61）、UV光源（62）、集光レンズ（63）、反射ミラー（64）、DMD（65）および縮小レンズ系（66）を有する。図2に示すように、露光ユニット（A）からの紫外線で、平版印刷原版（67）の一区画を画像露光する。次に、露光ユニット（A）は、X-X' 方向に1次移動し、隣接する区画を順次露光する。露光ユニット（A）が、平版印刷原版（67）のX-X' 方向の末端まで移動した後は、Y-Y' 方向に一区画分だけ2次移動し、さらに、X-X' の逆方向に1次移動し、隣接する区画を順次露光する。このようなStep & Repeat 処理によって、タイル張りのように平版印刷原版を画像露光する。

【0079】図3は、使用したDMD露光装置の露光強度分布を示すグラフである。グラフの縦軸は露光強度で\*

24

\*あり、グラフの横軸は波長（nm）である。図3に示すように、使用する紫外線は、350乃至450nmの波長領域に露光強度のピークを有することが好ましい。また、露光強度分布曲線は、複数（図3では3）のピークを有していてもよい。

【0080】画像露光した原版を、現像液に25℃で10秒間浸漬して現像した。画像が完全に除去される最高の段数から感度（クリア感度）を算出した。クリア感度は、画像の形成に最低限必要なエネルギーを表し、この値が低い程高感度である。作製した平版印刷原版のクリア感度は、0.02mJ/cm<sup>2</sup>であった。

【0081】【実施例2～6】光重合開始剤（チタノセン化合物）、増感色素および増感助剤を、下記第1表に示すように変更した以外は、実施例1と同様に、平版印刷原版を作製し、製版し、評価した。結果を第1表に示す。

【0082】

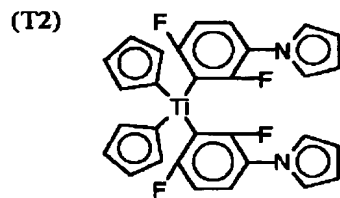
【表1】

第1表

平版 印刷原版	光重合開始剤 (添加量 g)	増感色素 (添加量 g)	増感助剤 (添加量 g)	クリア感度 (mJ/cm <sup>2</sup> )
実施例1	T1 (0.06)	D1 (0.06)	H1 (0.2)	0.02
実施例2	T2 (0.12)	D2 (0.10)	H2 (0.2)	0.01
実施例3	T2 (0.06)	D3 (0.08)	なし(---)	0.03
実施例4	T2 (0.15)	D4 (0.08)	H1 (0.5)	0.02
実施例5	T2 (0.03)	D5 (0.05)	なし(---)	0.04
実施例6	T1 (0.10)	D6 (0.10)	なし(---)	0.01

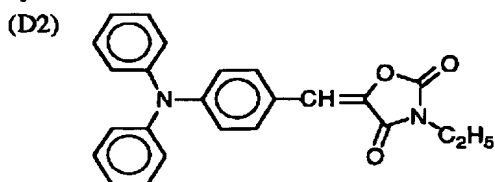
【0083】

【化4】



【0084】

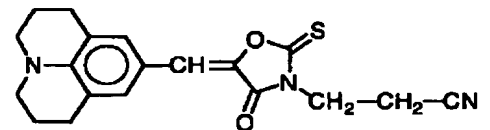
【化5】



【0085】

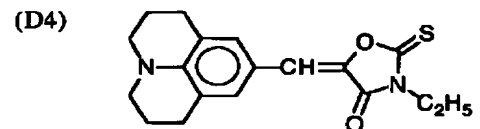
【化6】

(D3)



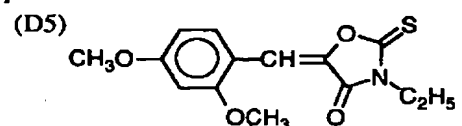
【0086】

【化7】



【0087】

【化8】



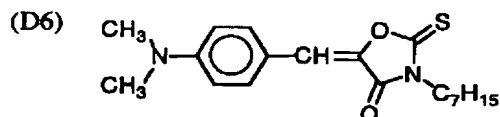
50

【0088】

(14)

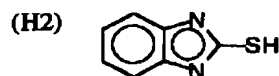
25

【化 9】



【0089】

【化 10】



【0090】【実施例 7】

(アルミニウム支持体の作製) 厚さ 0.3 mm、材質 1 S のアルミニウム板を、8 号ナイロンブラシと 800 メッシュのパミストン水懸濁液を用いて、その表面を砂目立てし、よく水洗した。アルミニウム板を 10 質量%水酸化ナトリウム水溶液に、70℃で 60 秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗し、20 質量%硝酸で中和洗浄し、さらに水洗した。アルミニウム板を、 $V_A = 12.7$  V の条件で、正弦波の交番波形電流を用いて、1 \* 20

26

\* 質量%硝酸水溶液中で、300 クーロン/ $\text{dm}^2$  の陽極時電気で電解粗面化処理を行った。作製したアルミニウム支持体の表面粗さを測定したところ、JIS-B-0601 に従う Ra 表示で  $0.45 \mu\text{m}$  であった。アルミニウム支持体を、3 号ケイ酸ソーダ ( $\text{SiO}_2$  : 28 ~ 30 質量%、 $\text{Na}_2\text{O}$  : 9 ~ 10 質量%、Fe : 0.02 質量%以下) の 2.5 質量%水溶液 (pH : 11.2、温度 : 70℃) に 13 秒間浸漬し、水洗した。表面を蛍光 X 線分析し、Si 元素量を求め、表面シリケート量を算出したところ、 $10 \text{ mg}/\text{m}^2$  であった。

【0091】(中間層の形成) アルミニウム支持体表面に、フェニルホスホン酸のメタノール溶液を、フェニルホスホン酸の塗布量が  $20 \text{ mg}/\text{m}^2$  となる量で、1800 rpm のホイラーにて塗布し、80℃で 30 秒間乾燥して、中間層を形成した。

【0092】(画像形成層の形成) 下記の組成の塗布液を、中間層の上に、 $1.5 \text{ g}/\text{m}^2$  の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で 1 分間乾燥して、画像形成層を形成した。

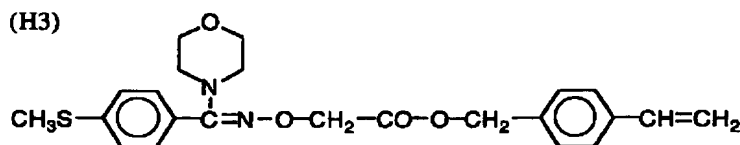
【0093】

## 画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー (共重合モル比 : 67/13/20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価 : $1.15 \text{ meq/g}$ 、GPC 測定により求めた質量平均分子量 : 13 万)	2.0 g
実施例 1 で用いたチタノセン化合物 (T1)	0.1 g
実施例 4 で用いた増感色素 (D4)	0.1 g
下記の増感助剤 (H3)	0.3 g
実施例 1 で用いた顔料分散物	2.0 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (熱重合禁止剤)	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0094】

※40※ 【化 11】



【0095】(オーバーコート層の形成) 画像形成層の上に、ケン化度が 98%、重合度が 550 のポリビニルアルコールの 3 質量%水溶液を、乾燥塗布量が  $2 \text{ g}/\text{m}^2$  となるように塗布し、100℃で 2 分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷

原版を作製した。

【0096】(現像液の調製) 下記の組成からなる pH 10 の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0097】

## 現像液組成

モノエタノールアミン	0.1 質量部
トリエタノールアミン	1.5 質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤（ペレックスNBL、花王アトラス（株）製）	4.0 質量部
ポリオキシエチレンナフタレンエーテルスルホン酸系アニオン界面活性剤（ニューコールB4SN、日本乳化剤（株）製）	2.5 質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.2 質量部
水	91.7 質量部

【0098】（製版および評価）作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $200 \mu\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0099】平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、10万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたも\*

\*ので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0100】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520 nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

## 【0101】[実施例8]

（画像形成層の形成）下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、 $2.0 \text{ g}/\text{m}^2$ の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

## 【0102】

## 画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	1.5 g
アシルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67/13/20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15 meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2.0 g
実施例2で用いたチタノセン化合物（T2）	0.1 g
下記の増感色素（D7）	0.1 g
実施例7で用いた増感助剤（H3）	0.3 g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g

(16)

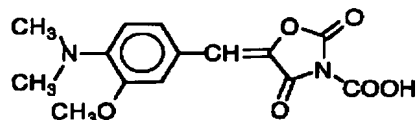
29  
プロピレングリコールモノメチルエーテル

30  
20.0 g

【0103】

【化12】

(D7)



【0104】（オーバーコート層の形成）画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニル\*10

\*アルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0105】（現像液の調製）下記の組成からなるpH10の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0106】

#### 現像液組成

炭酸水素ナトリウム	1.2質量部
炭酸ナトリウム	0.8質量部
ナフタレンスルホン酸系アニオン界面活性剤（ペレックスNBL、花王アトラス（株）製）	3.0質量部
ポリオキシエチレンナフタレンエーテルスルホン酸系アニオン界面活性剤（ニューコールB4SN、日本乳化剤（株）製）	2.0質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.2質量部
水	92.8質量部

【0107】（製版および評価）作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0108】平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、7万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイ※

※ルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0109】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、充分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0110】【実施例9】

（画像形成層の形成）下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、1.8g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0111】

#### 画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー 1.5g  
4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/質量平均分子量が1000のポリプロピレングリコール/2,2-ビス（ヒドロキシメチル）プロピオン酸を縮重合したポリウレタン樹脂（共重合モル比：40/10/15/35、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.



(17)

31	32
0.5 meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：4.5万)	
実施例2で用いたチタノセン化合物(T2)	2.0g
実施例6で用いた増感色素(D6)	0.1g
実施例2で用いた増感助剤(H2)	0.1g
実施例1で用いた顔料分散物	0.3g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアルミニウム塩(熱重合禁止剤)	2.0g
	0.01g
フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
メチルエチルケトン	20.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g

【0112】(オーバーコート層の形成)画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷\*

\* 原版を作製した。

【0113】(現像液の調製)下記の組成からなるpH13の水溶液を調製し、現像液として用いた。

【0114】

現像液組成	20
1Kケイ酸カリウム	3.0質量部
水酸化カリウム	1.5質量部
エチレンジアミン四酢酸4ナトリウム	0.2質量部
水	95.3質量部

【0115】(製版および評価)作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、350~450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1~99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機(LP-850、富士写真フイルム(株)製)に、現像液とフィニッシャー(FP-2W、富士写真フイルム(株)製)を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0116】平版印刷版を印刷機(R201、ローランド社製)を使用し、油性インク(GEOS-G(N)、大日本インキ製造(株)製)で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、20万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー(CL-2、富士写真フイルム(株)製)を印刷用スポンジにしみ込ませたも※

※ので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部(未露光部)を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0117】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端(短波側での発色強度分布が立ち上がる位置)であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0118】[実施例10]

(画像形成層の形成)下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、2.5g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0119】

画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート

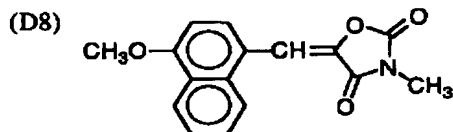
1.5g

(18)

33	34
アリルメタクリレート／メタクリル酸コポリマー（共重合モル比：83／17	
、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.55 meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：12.5万）	2.0 g
実施例2で用いたチタノセン化合物（T2）	0.1 g
下記の増感色素（D8）	0.1 g
実施例2で用いた増感助剤（H2）	0.3 g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0120】

【化13】



【0121】（オーバーコート層の形成）画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0122】（製版および評価）作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450 nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200 μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、実施例7で調製した現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

\*【0123】平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、8万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0124】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520 nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、充分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0125】〔実施例11〕

（画像形成層の形成）下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、1.0 g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

\* 40 【0126】

## 画像形成層塗布液組成

ペンタエリスリトールテトラアクリレート	1.5 g
アリルメタクリレート／メタクリル酸／N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67／13／20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15 meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2.0 g
実施例1で用いたチタノセン化合物（T1）	0.1 g
下記の増感色素（D9）	0.1 g

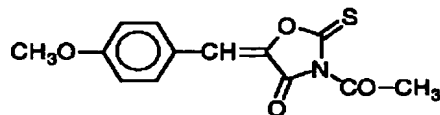
(19)

35	36
実施例2で用いた増感助剤(H2)	0.3g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩(熱重合禁止剤)	0.01g
フッ素系ノニオン界面活性剤(メガファックF-177、大日本インキ化学工業(株)製)	0.02g
メチルエチルケトン	20.0g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0g

【0127】

【化14】

(D9)



【0128】(オーバーコート層の形成)画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0129】(製版および評価)作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、350~450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1~99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機(LP-850、富士写真フイルム(株)製)に、実施例7で調製した現像液とフィニッシャー(FP-2W、富士写真フイルム(株)製)を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0130】平版印刷版を印刷機(R201、ローラン\*

10\*ド社製)を使用し、油性インク(GEOS-G(N)、大日本インキ製造(株)製)で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、7万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー(CL-2、富士写真フイルム(株)製)を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部(未露光部)を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0131】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端(短波側での発色強度分布が立ち上がる位置)であり、製版作業においては、充分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0132】[実施例12]

(画像形成層の形成)下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、1.0g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

【0133】

#### 画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー 1.5g

4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/質量平均分子量が1000のポリプロピレングリコール/2,2-ビス(ヒドロキシメチル)プロピオン酸を縮重合したポリウレタン樹脂(共重合モル比:40/10/15/35、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価:1.05meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量:4.5万)

実施例1で用いたチタノセン化合物(T1)	0.1g
実施例2で用いた増感色素(D2)	0.1g
実施例2で用いた増感助剤(H2)	0.3g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0g

(20)

37	38
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (熱重合禁止剤)	
	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0134】 (オーバーコート層の形成) 画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0135】 (製版および評価) 作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置 (UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造 (株) 販売) を用いて、350~450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1~99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機 (LP-850、富士写真フイルム (株) 製) に、実施例9で調製した現像液とフィニッシャー (FP-2W、富士写真フイルム (株) 製) を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0136】 平版印刷版を印刷機 (R201、ローランド社製) を使用し、油性インク (GEOS-G (N)、大日本インキ製造 (株) 製) で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷 \* 30

\* 性を調べたところ、5万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー (CL-2、富士写真フイルム (株) 製) を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部 (未露光部) を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0137】 作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端 (短波側での発色強度分布が立ち上がる位置) であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

#### 【0138】 [実施例13]

(画像形成層の形成) 下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、2.5g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

#### 【0139】

#### 画像形成層塗布液組成

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	1.5 g
4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート/ヘキサメチレンジイソシアネート/質量平均分子量が1000のポリプロピレングリコール/2, 2-ビス (ヒドロキシメチル) プロピオン酸を縮重合したポリウレタン樹脂 (共重合モル比: 40/10/15/35、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価: 1.05meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量: 4.5万)	2.0 g
実施例2で用いたチタノセン化合物 (T2)	0.1 g
実施例5で用いた増感色素 (D5)	0.1 g
下記の増感助剤 (H4)	0.3 g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩 (熱重合禁止剤)	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤 (メガファック F-177、大日本インキ化学工業 (株) 製)	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g

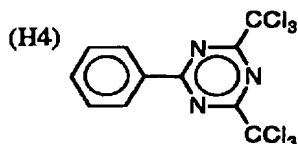
(21)

39  
プロピレングリコールモノメチルエーテル

40  
20.0 g

【0140】

【化15】



【0141】（オーバーコート層の形成）画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニルアルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0142】（製版および評価）作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置（UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造（株）販売）を用いて、350～450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が200μJ/cm<sup>2</sup>となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機（LP-850、富士写真フイルム（株）製）に、実施例9で調製した現像液とフィニッシャー（FP-2W、富士写真フイルム（株）製）を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

\* 【0143】平版印刷版を印刷機（R201、ローランド社製）を使用し、油性インク（GEOS-G（N）、大日本インキ製造（株）製）で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、5万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー（CL-2、富士写真フイルム（株）製）を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部（未露光部）を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0144】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端（短波側での発色強度分布が立ち上がる位置）であり、製版作業においては、十分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【0145】〔実施例14〕

（画像形成層の形成）下記の組成の塗布液を、実施例7で形成した中間層の上に、1.8g/m<sup>2</sup>の塗布量でホイラーを用いて塗布し、100℃で1分間乾燥して、画像形成層を形成した。

\* 【0146】

#### 画像形成層塗布液組成

30

グリセリンジメタクリレートヘキサメチレンジイソシアネートウレタンプレポリマー	1.5 g
アリルメタクリレート/メタクリル酸/N-イソプロピルアクリルアミドコポリマー（共重合モル比：67/13/20、水酸化ナトリウム滴定により求めた実測酸価：1.15meq/g、GPC測定により求めた質量平均分子量：13万）	2.0 g
実施例1で用いたチタノセン化合物（T1）	0.1 g
実施例1で用いた増感色素（D1）	0.1 g
実施例7で用いた増感助剤（H3）	0.3 g
実施例1で用いた顔料分散物	2.0 g
N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩（熱重合禁止剤）	0.01 g
フッ素系ノニオン界面活性剤（メガファックF-177、大日本インキ化学工業（株）製）	0.02 g
メチルエチルケトン	20.0 g
プロピレングリコールモノメチルエーテル	20.0 g

【0147】（オーバーコート層の形成）画像形成層の上に、ケン化度が98%、重合度が550のポリビニル

アルコールの3質量%水溶液を、乾燥塗布量が2g/m<sup>2</sup>となるように塗布し、100℃で2分間乾燥して、オ

(22)

41

ーバーコート層を形成した。このようにして、平版印刷原版を作製した。

【0148】(製版および評価) 作製した平版印刷原版に対して、DMD露光装置(UV-Setter 710 S/HS、basy sPrint社製、東洋インキ製造(株)販売)を用いて、350～450nmの紫外線を使用して画像露光した。露光量は、版面露光エネルギー密度が $200\mu\text{J}/\text{cm}^2$ となるように調節した。画像は、175線/インチで、1%刻みで1～99%となる網点画像を使用した。画像露光とは別に、ベタ画像露光も行った。自動現像機(LP-850、富士写真フイルム(株)製)に、実施例7で調製した現像液とフィニッシャー(FP-2W、富士写真フイルム(株)製)を仕込み、現像液温度30℃、現像時間18秒の条件で、現像し、平版印刷版を製版した。

【0149】平版印刷版を印刷機(R201、ローランド社製)を使用し、油性インク(GEOS-G(N)、大日本インキ製造(株)製)で印刷した。ベタ画像部の印刷物を観察し、画像がかすれ始めた枚数によって耐刷性を調べたところ、8万枚であった。別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷開始から5000枚目に、PS版用プレートクリーナー(CL-2、富士写真フイルム(株)製)を印刷用スポンジにしみ込ませたもので網点部を拭き、版面のインキを洗浄した。その後、1万枚の印刷を行い、印刷物における網点を調べたところ、版飛びは全く認められなかった。さらに別に、同じ印刷機とインクで印刷を行い、印刷物の非画像部(未露光部)を観察したところ、汚れは全く認められなかった。

【0150】作製した平版印刷原版を、100ルクスの黄色灯下に5分間放置した。なお、黄色灯の光は、520nmが短波端(短波側での発色強度分布が立ち上がる位置)であり、製版作業においては、充分な明るさが得られる。次に、放置した平版印刷原版を、上記と同様に製版および評価したところ、全く同じ良好な結果が得られた。

【図面の簡単な説明】

42

【図1】DMDを用いた露光装置の基本構成を示す模式図である。

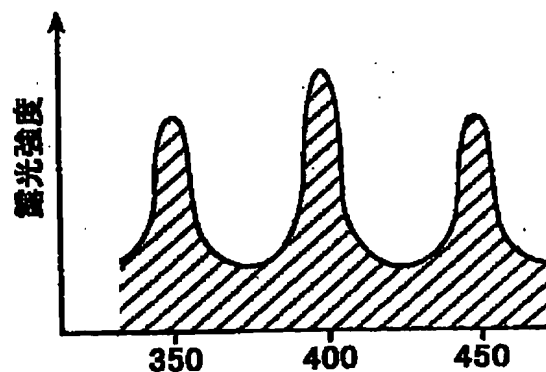
【図2】実施例で使用したDMD露光装置の模式図である。

【図3】実施例で使用したDMD露光装置の露光強度分布を示すグラフである。

【符号の説明】

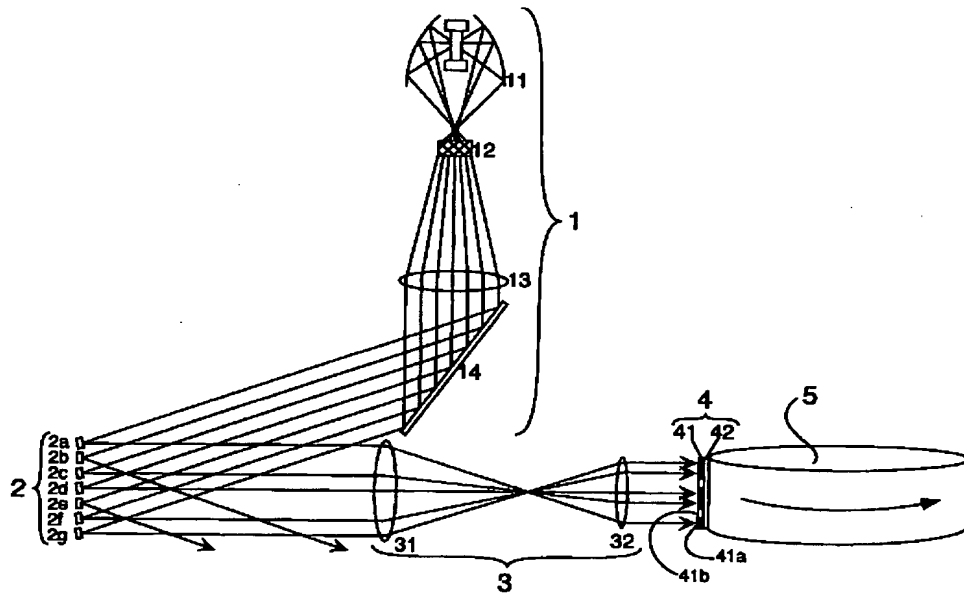
- 1 光源系素子
- 11 光源
- 12 集光器
- 13 レンズ
- 14 鏡
- 2 反射系素子(DMD)
- 2a～2g 微小な鏡
- 3 結像系素子
- 31、32 レンズ
- 4 平版印刷原版
- 41 画像形成層
- 41a 露光部
- 41b 未露光部
- 42 親水性支持体
- 5 ドラム
- A 露光ユニット
- 61 集光ミラー
- 62 UV光源
- 63 集光レンズ
- 64 反射ミラー
- 65 DMD
- 66 縮小レンズ系
- 67 平版印刷原版
- X-X' 露光ユニットの1次移動方向
- Y-Y' 露光ユニットの2次移動方向
- 図3の縦軸 露光強度
- 図3の横軸 波長(nm)

【図3】

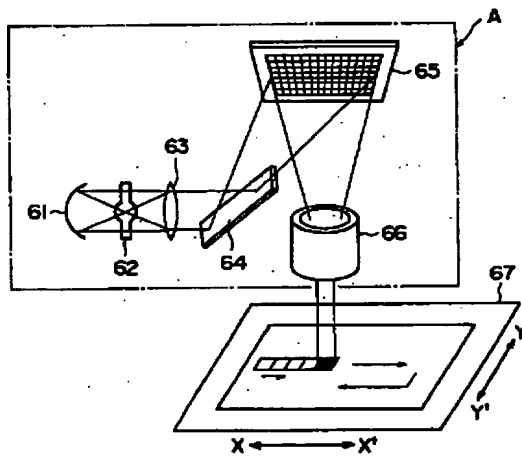


(23)

【図1】



【図2】



フロントページの続き

Fターム(参考) 2H096 AA06 BA05 EA01 EA02 EA30  
2H097 BA10 BB01 BB10 CA12 FA02  
LA03